

解 答 例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ①化学英語（1／8）

問1

(1)

- (i) 海水に含まれる有機化合物の同定は現在でも難しい
- (ii) 細胞内の化合物は周辺海水に含まれる化合物よりも濃度が数桁高いため、比較的測定しやすい。
- (iii) 塩は質量分析におけるイオンの形成に干渉し、核磁気共鳴分析においても測定感度を低下させる。

(2)

- ① 化学分析 ② 炭水化物 ③ カルボン酸 ④ 硫黄 ⑤ 濾過 ⑥ 抽出

問2

- ① redox reaction ② potassium ③ zinc ④ hydrochloric acid ⑤ precipitation ⑥ activity

問3

- (1) nanoparticles
- (2) absorbance

解答例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ②専門化学（2/8）

I

問1

ベンゼンとトルエンは分子構造が似ており、分子間相互作用や体積の差が小さく、両者を混合した際に理想溶液と近似できる。逆にアセトンとクロロホルムは互いに分子構造や相互作用が異なっているため、その溶液は理想溶液から大きくずれることが考えられる。

問2

アセトンのモル分率が0.98という条件は、アセトンを溶媒として捉えると、溶質に相当するクロロホルムの濃度が希薄な条件であり、溶質同士の相互作用が溶液中で無視できる条件と考えられる。よってこのような希薄溶液は理想希薄溶液とみなすことができ、溶媒成分のアセトン分圧は理想溶液の性質であるラウールの法則に従う。

問3

アセトンの分圧を p_{acetone} とすると、ラウールの法則より

$$p_{\text{acetone}} = 0.980 \times 46.3 = 45.37 \approx 45.4 \text{ kPa}$$

問4

全蒸気圧を p 、クロロホルムの分圧を p_{chlor} とすると、

$$p = p_{\text{chlor}} + p_{\text{acetone}}$$
$$p_{\text{chlor}} = 45.8 - 45.37 = 0.43 \approx 0.4 \text{ kPa}$$

問5

ラウールの法則から計算されるクロロホルムの分圧を p'_{chlor} とすると、

$$p'_{\text{chlor}} = 0.02 \times 37.2 = 0.74 \text{ kPa} > 0.4 \text{ kPa} = p_{\text{chlor}}$$

ラウールの法則から計算される分圧よりも、実際のクロロホルムの分圧は低いことがわかる。よってアセトンとクロロホルムは溶液中で強い異種分子間相互作用をされると考えられる。具体的にはアセトンのカルボニル酸素とクロロホルムの水素との間の異種分子間水素結合の形成が要因であると考えられる。

解答例

専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）

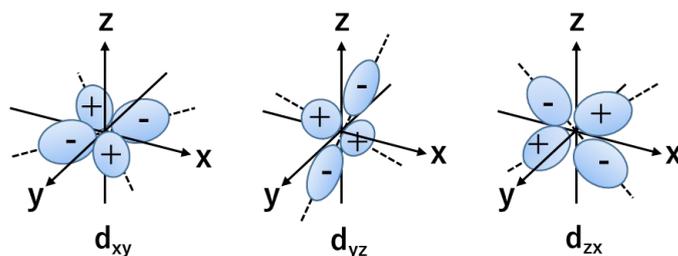
試験科目名 専門科目 ②専門化学（3/8）

II

問1

(1)

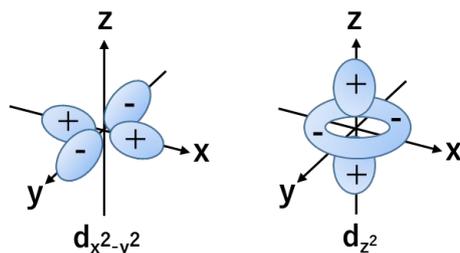
解答例 以下の軌道



(2)

解答例 2種類

解答例 以下の軌道



問2

(1)

解答例 $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}$

(2)

解答例

正極： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

負極： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

(3)

解答例

- 0.29 V

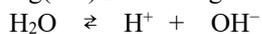
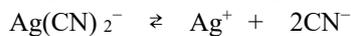
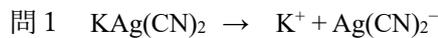
(点検用計算)

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}} = -0.26 - 0.013 \times 2.30 = -0.289$$

解答例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ②専門化学（4／8）

III



従って、電荷均衡式と物質収支式は以下のようになる。

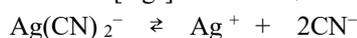
1) $[\text{K}^+] + [\text{Ag}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$

2) $[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0.00040 \text{ mol/L}$

問2 $\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}$

問3 マスキング剤

問4 $x = [\text{Ag}^+]$ とすると、



$$0.00040 - x \quad x \quad 2x$$

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ の全生成定数の式に代入すると、 $\frac{0.00040 - x}{x \times (2x)^2} = 1.0 \times 10^{20}$

全生成定数の値より $0.00040 \gg x$ であることは明らかであるから、左辺分子の x は無視できる。

$$\therefore \frac{0.00040}{4x^3} = 10^{20} \therefore x^3 = 1.0 \times 10^{-24} \therefore x = \underline{1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}}$$

問5 溶解度積より AgBr が沈殿する条件は、 $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] > 5.3 \times 10^{-13}$

x の値を代入して計算すると、 $[\text{Br}^-] > \underline{5.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}$

問6

分析法：イオンクロマトグラフを用いる。

原理： Br^- と CN^- はどちらも陰イオンである。陰イオン交換カラムで電離度の差を利用して分離し、電気伝導度により検出する。

選んだ理由： Br^- と CN^- はどちらも陰イオンなので同時定量が可能である。また、問5より廃液中の Br^- と CN^- の濃度範囲は 10^{-4} から 10^{-3} mol/L 程度と想定されることから、電気伝導度検出器の定量範囲にある。

解答例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ②専門化学（5/8）

IV

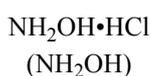
問1

(1)

A



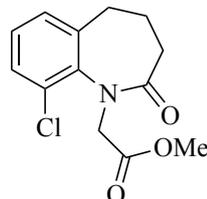
B



C



D



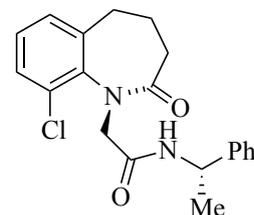
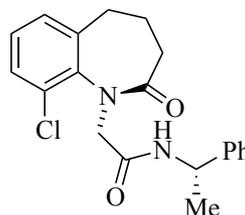
(2) Beckmann 転位（ベックマン転位）

(3) アミド結合が七員環構造の一部に含まれるため非平面構造を取るため、窒素周りの置換基に非対称性が現れる。また窒素周りが回転しようとしても、付近にあるクロロ基の立体障害により回転できないため、両者がエナンチオマーとして区別される。

(4) エナンチオマーの関係にある化合物の極性は完全に一致するため、化合物の極性の差を利用して分離する通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィーでは分離することができない。

(5) S

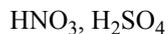
(6) 化合物6において考えられる立体異性体は右の通りであり、これらはジアステレオマーの関係にある。ジアステレオマー間の極性は一般に異なるため、通常のシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離することができる。



問2

(1)

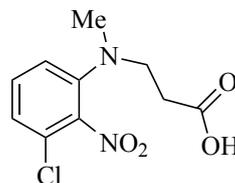
E



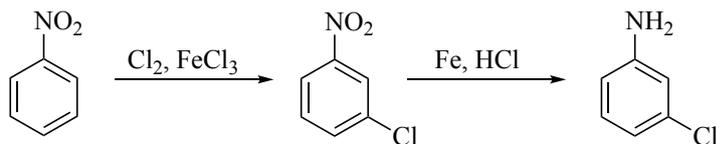
F



G



(2)



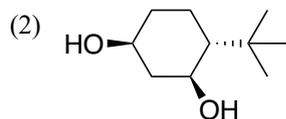
解答例

専攻名	物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(6/8)

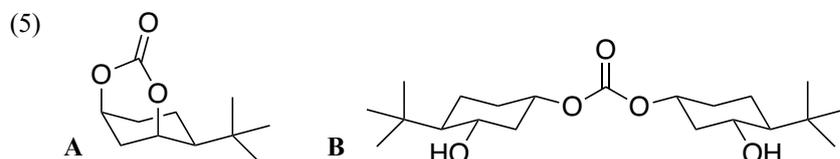
V

問1

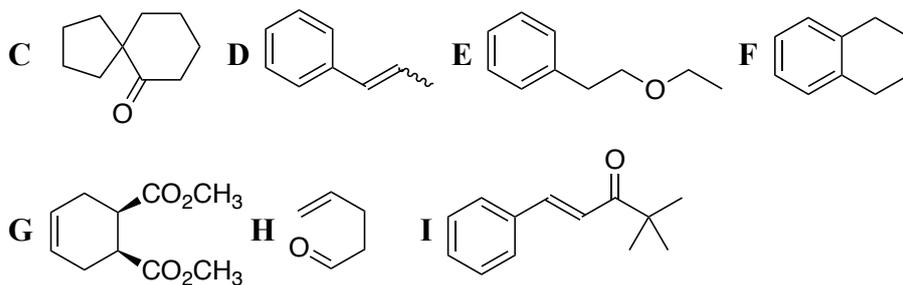
(1) 3つ



(4) **A** **A**は、二つの水酸基が共にアキシアル位で距離が近いため。(27字)



問2



- (1) ピナコール転位 Pinacol Rearrangement
- (2) ウィッティヒ反応 Wittig Reaction
- (3) ウィリアムソンエーテル合成 Williamson Ether Synthesis
- (4) クレメンゼン還元 Clemmensen Reduction
- (5) ディールス-アルダー反応 Diels-Alder Reaction
- (6) クライゼン転位 Claisen Rearrangement
- (7) クライゼン-シュミット縮合(アルドール反応) Claisen-Schmidt Condensation (Aldol Reaction)

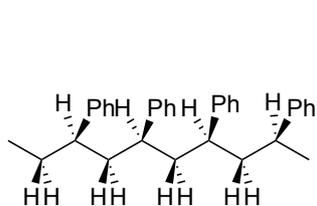
解答例

専攻名	物質化学専攻(応用化学コース)(一般選抜A試験)
試験科目名	専門科目 ②専門化学(7/8)

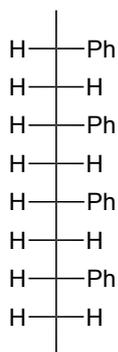
VI

問1

イソタクチックポリスチレン

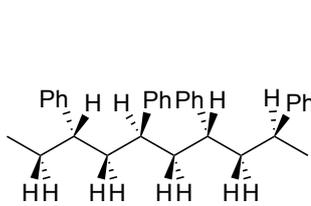


ジグザグ鎖

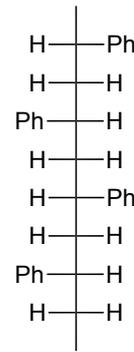


フィッシャー投影式

シンジオタクチックポリスチレン



ジグザグ鎖

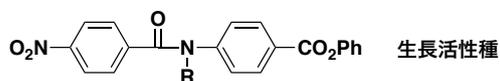
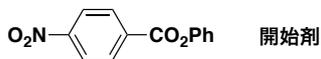
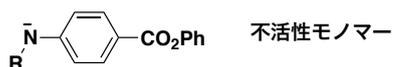


フィッシャー投影式

問2

連鎖縮合重合とは:重合性の低いモノマーが開始剤と反応すると電子供与性が下がることにより末端官能基の反応性が上がる。この置換基効果によって開始剤と反応したモノマーのみが次のモノマーと生長反応を起こすことができる。この連鎖的な縮合重合によって精密重合が可能となった。

具体例: 図に示す不活性モノマーは,金属アミドの強い電子供与性のためカルボニルの活性が低い。一方,開始剤や生長活性種はニトロ基やアミド基による電子求引性のため,末端カルボニルの活性が上がり,不活性モノマーと反応を起こす。



通常の縮合重合との違い: 通常の縮合重合は反応が制御できないため分子量を制御出来ない。そのため様々な分子量をもつポリマーが生成するため,分子量分布が広がる。一方,連鎖縮合重合は開始剤から始まった生長種のみが反応するため,狭い分子量分布の高分子が得られる。

問3

条件A: この反応はナフタレンにラジカルアニオンが生じ,スチレンに電子が移動してスチレンのラジカルアニオンを生じる。ラジカル末端は2分子間の結合によって消失し,成長反応は両末端にあるアニオンからアニオン重合機構によってそれぞれ進行する。すなわち,重合度 P_n は以下の式で表さ

解答例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ②専門化学（7/8）

れる。

$$P_n = [M]/0.5[I] \quad [M]: \text{モノマー濃度}, [I]: \text{開始剤濃度}$$

よって $P_n = 1/(0.5 \times 2 \times 10^{-3}) = 1000$ 量体が得られる。

条件B: この重合では、モノマーの二重結合への開始剤の付加で生じたアニオンにモノマーが順次付加して成長反応が進行する。すなわち、重合度 P_n は以下の式で表される。

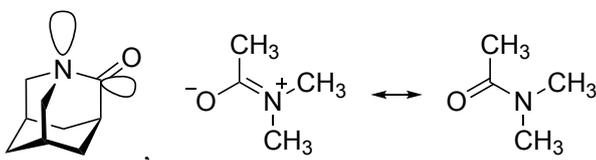
$$P_n = [M]/[I]$$

よって $P_n = 1/(2 \times 10^{-3}) = 500$ 量体が得られる。

モノマーの分子量は 104 なので、それぞれの数平均分子量は条件 A: 1.04×10^5 , 条件 B: 5.20×10^4

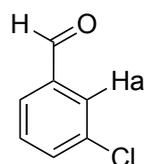
問4

- (1) 1-Aza-2-adamantanone はかご構造によってアミド結合がひずんでおり、カルボニルと窒素上の軌道がねじれるため共鳴できない。一方、*N,N*-dimethylacetamide は平面構造をとるため、アミド結合が共鳴している。共鳴により下図のようにカルボニル結合の電子密度が下がるため、IR ピークは低波数シフトする。



- (2)

構造式:



IR: 1697 cm^{-1} = アルデヒド C=O 伸縮

$^1\text{H-NMR}$ 7.86 ppm = 図中 Ha, 9.98 ppm = アルデヒド CHO

$^{13}\text{C-NMR}$ 190.8 ppm = アルデヒド CHO

解答例

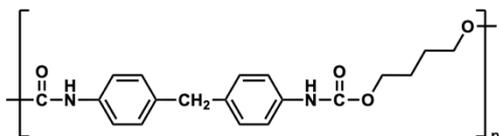
専攻名 物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）

試験科目名 専門科目 ②専門化学（8/8）

VII

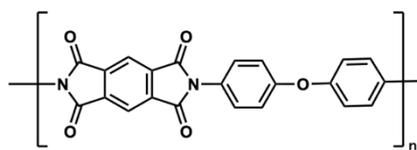
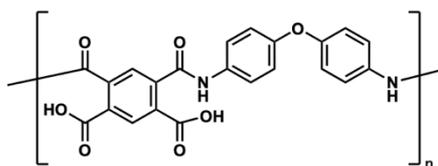
問1

(1)

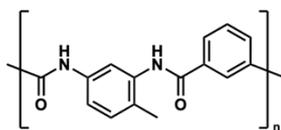


(2) 中間体

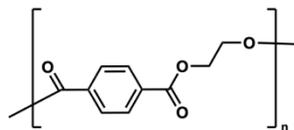
生成高分子



(3)



(4)



問2

(1) 溶媒有り：溶液重合，溶媒無し：塊状重合（バルク重合）

(2) 溶液重合は，溶媒分子への連鎖移動反応により分子量の低下を示す。塊状重合は，液状モノマーへ開始剤を溶解させて行うため，溶媒分子への連鎖移動反応が抑えられ，溶液重合より分子量が高くなりやすい。分子量は，重合反応による発熱や重合速度により制御のしやすさが変わる。溶液重合は，重合温度の制御が容易なため，分子量の制御はしやすいが，反応後は反応溶媒の除去が必要である。これに対し，塊状重合は重合熱の除去が難しく，生成高分子により固化しやすいため，分子量の制御がしにくい。

(3) 懸濁重合は水に溶けない溶液状態のモノマーに開始剤を溶解させ，水中に分散させて重合する方法である。対して，分散重合はモノマーと開始剤が溶解し，生成高分子が溶媒に不溶な条件での重合である。どちらも高分子が析出しながら形成されるが，開始剤とモノマーの溶解性が異なる。

(4) トポケミカル重合

解 答 例

専攻名	物質化学専攻（応用化学コース）（一般選抜A試験）
試験科目名	専門科目 ②専門化学（8／8）

問3

- (1) t 時間後の未反応の官能基数が N_t であるため、反応率は次式の通りである。

$$P = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

これを式変形して N_t を表す。

$$N_t = N_0(1 - P)$$

- (2) $n = \frac{\text{最初に存在した官能基数}}{t\text{時間後の官能基数}} = \frac{N_0}{N_t}$

のため、(1)より得られた N_t を代入する。

$$n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{N_0}{N_0(1 - P)} = \frac{1}{1 - P}$$

- (3)

(2)より得られた n の式へ $P = 0.99$ を代入する。

$$n = \frac{1}{1 - P} = \frac{1}{1 - 0.99} = 100$$

問4

- (1) $\gamma_1 < 1$ かつ $\gamma_2 < 1$ なので、スチレンのラジカルにメタクリル酸メチルが反応しやすく、メタクリル酸メチルのラジカルにはスチレンが反応しやすいので、「交互共重合体」が得られる。
- (2) $\gamma_1 > 1$ かつ $\gamma_2 < 1$ なので、アクリロニトリルのラジカルと塩化ビニルのラジカルのどちらもアクリロニトリルと反応しやすい。そのため、アクリロニトリルが多く含まれた「ランダム共重合体」が得られる。
- (3) $\gamma_1 < 1$ かつ $\gamma_2 > 1$ なので、酢酸ビニルのラジカルと塩化ビニルのラジカルの両方に塩化ビニルが反応しやすいため、塩化ビニルが多く含まれた「ランダム共重合体」が得られる。